Die Kondensationen

von

Benzhydrol und Fluorenalkohol

mit einwertigen Phenolen.

Von

Dr. P. F. Vlekke.

Die Kondensationen

von

Benzhydrol und Fluorenalkohol

mit einwertigen Phenolen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

P. F. Vlekke

aus Oud-Gastel (Holland).

AGAD
UGD RAD
BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1905

Dem Andenken

meines lieben Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0043

EINLEITUNG.

Die erste Kondensation eines Alkohols, bei welcher das Hydroxyl mit einem Kernwasserstoffatom einer aromatischen Verbindung austrat, wurde von V. Meyer und Wurster [1] im Jahre 1873 aufgefunden. Es gelang diesen Forschern, durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Benzol in guter Ausbeute Diphenylmethan darzustellen. Als Kondensationsmittel wurde dabei konzentrierte Schwefelsäure benutzt, die mit Eisessig verdünnt war :

$$C_6H_5 — CH_2.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O \quad .$$

Die einfachsten Alkohole, der Methyl- und der Äthylalkohol, kondensieren sich nach H. Goldschmidt [2] mit Benzol oder Toluol beim Erhitzen mit Zinkchlorid nur in sehr geringem Maße, während die höheren primären aliphatischen Alkohole, wie Isobutylalkohol oder Isoamylalkohol, auf Benzol oder Toluol schon weit leichter einwirken.

[1] Ber. **6**, 963 (1873).
[2] Ber. **15**, 1068 (1882).

Selbst wenn man an Stelle der Kohlenwasserstoffe die viel reaktionsfähigeren entsprechenden Phenole anwendet, scheint eine Reaktion zwischen letzteren und Methylalkohol nicht einzutreten, während sich aus Phenol und Äthylalkohol in Gegenwart von entwässertem Zinkchlorid bei etwa 180° nicht unbeträchtliche Mengen von Äthylphenol, $C_2H_5-C_6H_4.OH$ (neben Äthylphenetol, $C_2H_5-C_6H_4.OC_2H_5$), bilden [1]. Bei den höheren Alkoholen tritt die Kondensation wieder in reichlicherem Maße ein, wie Liebmann [2] bei der Einwirkung von Isobutylalkohol auf Phenol festgestellt hat. Auch er benutzte dabei geschmolzenes Zinkchlorid als wasserentziehendes Mittel. Nach dem D. P. 23775 [3] der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin sollen sich auch Alkalibisulfate zum gleichen Zwecke und zwar mit Vorteil verwenden lassen.

Die Kondensation des einfachsten aromatischen primären Alkohols, des Benzylalkohols, mit Phenol:

$$C_6H_5 - CH_2.OH + C_6H_5.OH =$$
$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4.OH + H_2O ,$$

ist auch schon vor langer Zeit (1875) von Paterno und Fileti [4] durchgeführt worden und zwar unter Verwendung von Vitriolöl in Eisessiglösung.

Um so merkwürdiger ist es, daß der leicht zugängliche einfachste rein-aromatische sekundäre Alkohol,

[1] H. Auer, Ber. **17,** 669 (1884).
[2] Ber. **14,** 6842 (1881); **15,** 150, 1990 (1882).
[3] Vergl. Ber. **16,** 2541 (1883).
[4] Gazetta Chimica **17,** 244 (1887).

das Benzhydrol, auf sein Reaktionsvermögen gegenüber Phenolen bisher noch nicht geprüft worden ist. Wohl hatte die Technik festgestellt [1], daß das p_2-Diaminobenzhydrol und seine in der Aminogruppe alkylierten Derivate bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auf Phenole, Naphthole und deren Carbon- oder Sulfosäuren einwirken, allein das Benzhydrol selbst oder Homologe desselben waren in dieser Richtung nicht untersucht worden. Daß letzteres mit Anilin und anderen Monaminen reagieren kann, wird in dem Deutschen Patent 27032 der Badischen Anilin- und Sodafabrik erwähnt [2].

Auch mit p-Chinonen und p-chinoïden Verbindungen kondensiert sich das Benzhydrol [3].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist nun die Kondensation von Benzhydrol mit einfachen Phenolen. Zugleich wurde auch das Verhalten des dem Benzhydrol ähnlich gebauten Fluorenalkohols,

in der gleichen Richtung studiert.

Erwähnt sei noch, daß während der Ausführung dieser Arbeit eine Abhandlung von v. Baeyer und Villiger [4] erschien, in der die Kondensation von

[1] Farbenfabriken von Fr. Bayer und Co., Elberfeld. D. P. 58483. Vergl. Ber. **24,** 873 (1891).

[2] Vergl. Ber. **17,** 244 (1884).

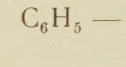
[3] Möhlau, Ber. **31,** 2351 (1898). — Möhlau und Klopfer, Ber. **32,** 2146 (1899).

[4] Ber. **35,** 3018 (1902).

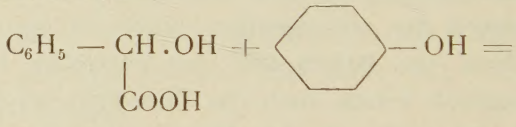
Triphenylcarbinol, also des einfachsten rein-aromatischen tertiären Alkohols, mit Phenol beschrieben wird.

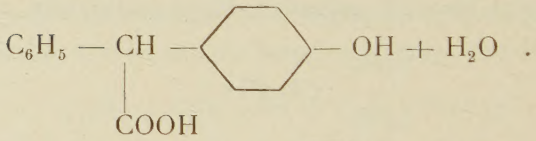
Die im folgenden geschilderten Versuche schließen sich eng an die Arbeiten von Bistrzycki und seinen Schülern an.

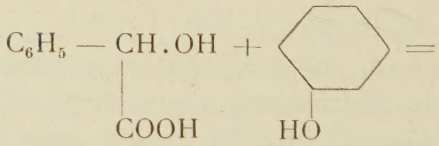
Gemeinsam mit Flatau [1] hatte Bistrzycki zunächst gezeigt, daß sich die Mandelsäure,

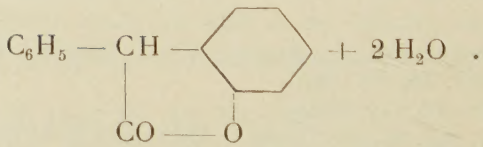


leicht mit Phenolen kondensiert, wie es z. B. für das gewöhnliche Phenol die folgenden Gleichungen veranschaulichen :





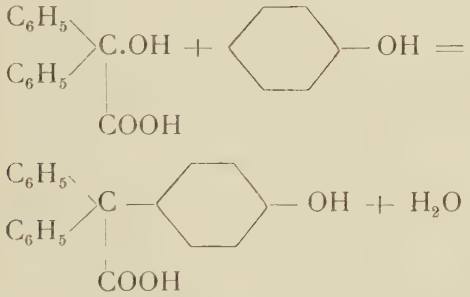




[1] Ber. **28,** 989 (1895) ; **30,** 124 (1897).

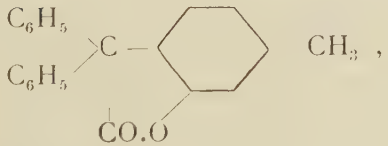
Es entsteht dabei also nicht nur eine p-Oxydiphenylessigsäure, sondern auch das Lacton der isomeren Orthosäure.

Ganz ähnlich verläuft nach Bistrzycki und Nowakowski[1] die Reaktion zwischen Benzilsäure — einer Carbonsäure des Benzhydrols — und Phenol. Mit dem gewöhnlichen Phenol wurde so die p-Oxytriphenylessigsäure erhalten :



während mit dem m-Kresol sowohl die analoge p-Oxysäure,

wie auch wieder das Lacton der entsprechenden o-Oxysäure,



entstand.

[1] Ber. **34,** 3063 (1901).

Die angenommene Stellung der Methylgruppe in diesem Lacton ist nicht streng bewiesen.

Die p-Oxytriphenylessigsäure zeigt nun, wie Bistrzycki und Herbst [1] feststellten, ein sehr merkwürdiges Verhalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure: Sie spaltet dabei quantitativ Kohlenoxyd ab und geht in p-Oxytriphenylcarbinol über:

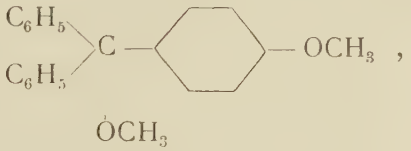
$$(C_6H_5)_2\,C(OH) - C_6H_4OH \quad .$$

Letzteres wurde von den genannten Autoren sehr eingehend untersucht, unter anderem auch mit Zink und Eisessig reduziert, wobei es in eine Verbindung überging, die als p-Oxytriphenylmethan angesprochen wurde, also als dieselbe Verbindung, die aus der Kondensation von Benzhydrol und Phenol zu erwarten war. Gleichzeitig mit dieser Arbeit von Bistrzycki und Herbst reduzierten Ullmann und Borsum [2] das Triphenylcarbinol vermittelst Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure in essigsaurer Lösung; dabei erhielten sie unerwarteter Weise als Hauptprodukt Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C\ C(C_6H_5)_3$, nicht Triphenylmethan. Es war daher erwünscht, auf dem angedeuteten Wege festzustellen, ob die von Bistrzycki und Herbst dargestellte Verbindung wirklich Oxytriphenylmethan und nicht etwa Dioxyhexaphenyläthan wäre.

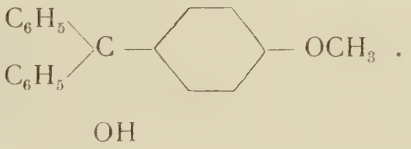
[1] Ber. **34,** 3074 (1901).

[2] Ber. **35,** 2877 (1902). Vergl. Gomberg, Ber. **35,** 3914 (1902).

Das p-Oxytriphenylcarbinol läßt sich dimethylieren. Kocht man den entstandenen Dimethyläther,



mit Essigsäureanhydrid, so wird die Methoxylgruppe, die am Methankohlenstoffatom haftet, entmethyliert, und es entsteht das p-Methoxytriphenylcarbinol :



Da diese Reaktion als nicht normal zu betrachten ist, obschon Analoga dafür bekannt sind, so erschien es geboten, sie auf ganz anderem Wege sicherzustellen und zwar um so mehr, als das so erhaltene p-Methoxytriphenylcarbinol nach Bistrzycki und Herbst bei 84° schmilzt, während v. Baeyer und Villiger [1], die es gleichzeitig nach der Grignard'schen Reaktion aus p-Anissäuremethylester und Brombenzol dargestellt hatten, den Schmelzpunkt 58–61° angaben. Diese Sicherstellung konnte erfolgen durch die Methylierung und Oxydation des Kondensationsproduktes von Benzhydrol mit Phenol und die Untersuchung der dabei entstehenden Verbindung.

[1] Ber. **35,** 3027 (1902).

Endlich bot die Kondensation des Benzhydrols mit m-Kresol ein besonderes Interesse: Als nämlich Bistrzycki und Zurbriggen[1] das m-Kresyldiphenylcarbinol aus der m-Kresyldiphenylessigsäure durch Kohlenoxyd-Abspaltung darstellen wollten, erhielten sie das Carbinol nur mit schlechten Ausbeuten und mit wechselndem Schmelzpunkt, sodaß bezüglich des aus dem Carbinol gewonnenen m-Kresyldiphenylmethans eine gewisse Unsicherheit bestehen blieb. Diese war voraussichtlich zu beseitigen durch den Vergleich dieses Methankörpers mit dem aus Benzhydrol und m-Kresol zu erwartenden Produkt.

Auf Grund dieser Erwägungen veranlaßte mich Herr Prof. Dr. A. Bistrzycki zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Experimentaluntersuchung. Zunächst soll über die Kondensationen mit Fluorenalkohol berichtet werden, dann erst über diejenige mit Benzhydrol.

[1] Ber. **36,** 3564 (1903) und besonders Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz). Abteilung Chemie. **2,** 49 ff. (1903).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Fluorenalkohol,

Zur Darstellung von Fluorenalkohol (Diphenylencarbinol) wurde käufliches Fluoren (von der Firma de Haën) verwendet. Zunächst wurde nach der Methode [1] von Graebe und Ratenau der Kohlenwasserstoff zum Diphenylenketon oxydiert.

100 g Fluoren wurden in einem 2-Liter-Kolben in 375 ccm Eisessig gelöst und mit 300 g fein gepulvertem Natriumbichromat versetzt. Die Reaktion begann nach etwa halbstündigem gelindem Kochen. Hatte sie einmal angefangen, so verlief sie in stürmischer Weise. Es war fortwährendes Abkühlen während längerer Zeit notwendig. Nachdem die Reaktion etwas ruhiger geworden war, wurde die Mischung noch während zwei Stunden auf dem Sandbade im

[1] Ann. d. Chem. **279,** 258 (1894).

Sieden gehalten. Die dicke, grüne Flüßigkeit wurde darauf noch heiß in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das rohe Fluorenon als harte, orangegelbe Masse ausschied. Letztere wurde zerrieben, zum Trocknen auf Ton gestrichen und zur Reinigung der fraktionierten Destillation unterworfen. Beim Destillieren geht erst etwas unverändertes Fluoren über und bald danach (bei ungefähr 350°) reines Fluorenon. Es tritt eine nur geringe Verkohlung ein, und erst gegen Ende wird das Destillat ein wenig verunreinigt durch das Auftreten des von Fittig[1] und von W. Kerp[2] erwähnten roten Körpers. Die Ausbeute nähert sich der theoretisch möglichen.

Für die Reduktion des Fluorenons zum Diphenylencarbinol wurde die Vorschrift von Barbier[3] befolgt.

Das Fluorenon wurde unter Erwärmen in viel Alkohol gelöst, so daß beim Erkalten der Lösung noch nichts auskrystallisierte. Zur vollständigen Reduktion des Ketons wurde das doppelte Gewicht der angewandten Substanz an Natrium gebraucht. Es waren also für 100 g Fluorenon 700 g vierprozentiges Natriumamalgam nötig. Dasselbe wurde fein gestoßen und allmählich bei gewöhnlicher Temperatur der alkoholischen Lösung zugesetzt. Es ist darauf zu achten, daß die im Anfang eintretende Wärmeentwickelung nicht zu hoch steigt. Die Reduktion dauerte

[1] Ann. d. Chem. **166,** 373 (1873); **193,** 117 (1878).
[2] Ber. **29,** 228 (1896).
[3] Ann. chim. phys. (5) **7,** 504 (1876).

etwa acht Tage. Die Alkalinität der Lösung wurde von Zeit zu Zeit durch Zusatz von etwas Salzsäure abgeschwächt. Nachdem keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war, wurde die filtrierte Lösung in kaltes Wasser gegossen und neutralisiert. Der Fluorenalkohol schied sich in sehr voluminösen, gelblichen Flocken aus.

Das vollständig trockene Rohprodukt wurde in einer geringen Menge heißen Benzols gelöst, aus welchem es in schönen, tafelförmigen, Krystallbenzol enthaltenden Blättchen auskrystallisiert. Etwaige Verunreinigungen (Fluorenon) werden am bequemsten entfernt durch Auswaschen des Produktes auf dem Filter mit wenig kaltem Benzol. Beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, gehen die Blättchen über in sammetartige Nadeln vom Schmelzpunkt 153°.

Benzhydrol,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! CH.OH \quad .$$

Zur Darstellung von Benzhydrol wurde anfangs verfahren nach den Angaben von F. Bodroux [1].

50 g Diphenylmethan wurden im Glyzerinbade bei 150° mit der äquimolekularen Menge Brom (48 g) versetzt. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung wurde das noch heiße Bromprodukt,

[1] Bull. [3] **21**, 290 (1899).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CHBr \quad ,$$

in Eisessig gegossen, in welchem das nötige Quantum Bleiacetat (92 g) in 185 ccm Eisessig gelöst war. Nach viertelstündigem Kochen wurde die Mischung vom abgeschiedenen Bleibromid abfiltriert und in kaltes Wasser gegossen. Der entstandene, noch flüssige Ester,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.O.COCH_3 \quad ,$$

wurde im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser gewaschen und zum Schluß verseift, indem er in kalter, konzentrierter alkoholischer Kalilauge gelöst wurde. Nach zweistündigen Stehen wurde diese Lösung in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Benzhydrol meist krystallinisch ausschied. Es wurde anfänglich, wie Bodroux vorschreibt, aus Alkohol umkrystallisiert. Viel leichter läßt es sich aber, wie später gefunden wurde, aus Ligroïn krystallisieren, in welchem es in der Wärme sehr stark, in der Kälte nur wenig löslich ist.

Da sich diese Bereitungsweise als etwas umständlich erwies, wurde sie später verlassen und die alte von Linnemann[1] angegebene Methode befolgt. Wenn diese auch mehr Zeit erforderte, so bot sie doch den Vorteil, billiger zu sein und eine fast quantitative Ausbeute zu liefern. Sie ist ganz analog der zur

[1] Ann. der Chem. **133,** 6 (1865).

Reduktion von Fluorenon benutzten Methode und verläuft ganz ähnlich.

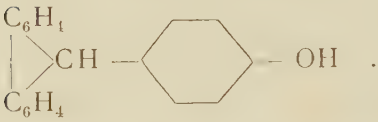
Benzophenon wird, in viel Alkohol (dem 9-fachen Gewicht + 1 Gewichtsteil Wasser) gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam reduziert. Das Quantum des letzteren wird auch hier nach dem auf Seite 14 gegebenen Verhältnis berechnet. Die Alkalinität wurde von Zeit zu Zeit mit Salzsäure abgeschwächt, bis nach etwa acht Tagen die Reduktion vollendet schien und man eine ganz klare Lösung von Benzhydrol erhalten hatte. Diese Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, worauf sich das Produkt teils flockig, teils schön krystallisiert ausschied. Es wurde vollständig getrocknet und aus Ligroïn oder aus noch niedriger siedendem Petroläther umkrystallisiert, wobei es sofort rein erhalten wurde: Lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 67,5°.

I.

Kondensationen des Fluorenalkohols.

A. Mit Phenol.

ms-(p-Oxyphenyl-)fluoren,



Zur Kondensation wurden 5 g Fluorenalkohol mit der äquimolekularen Menge (2,6 g) Phenol in wenig (etwa 25 ccm) Benzol gelöst und nach Zusatz von 2 ½ g Zinntetrachlorid auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Nachdem die anfangs sehr heftige Reaktion vorüber war, wurde noch während 10 Minuten weiter erhitzt, sodaß die ganze Kondensation ungefähr eine Viertelstunde in Anspruch nahm. — Die rötliche Lösung wurde abgekühlt und zur Entfernung von etwa nicht in Reaktion getretenem Phenol und Zinntetrachlorid mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Sie entfärbte sich dabei vollkommen und wurde nun mit verdünnter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter gewaschen, von letzterer getrennt und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Benzol durch rasches Abdampfen entfernt, die entstandene Krystallmasse durch Aufpressen auf Ton oder besser durch vorsichtiges Abgießen der Mutterlauge von der sie umgebenden Flüssigkeit ohne Verzug getrennt und

aus Ligroïn, dem wenig Benzol zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Die reine Verbindung läßt sich auch aus Benzol allein umkrystallisieren, allerdings mit sehr beträchtlichem Verlust. Wird die Aufarbeitung der Benzollösung verzögert, so tritt leicht Verschmierung ein.

Die Ausbeute an Rohprodukt war ziemlich gut; man verlor aber viel beim Umkrystallisieren.

Die Kondensation der gleichen Komponenten wurde noch auf folgende Weise ausgeführt:

Der Fluorenalkohol wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phenol unter Zusatz von etwa 80 %-iger Schwefelsäure langsam erhitzt; schließlich wurde das Ganze zwei Minuten aufgekocht und abgekühlt. Beim Eingießen der Mischung in kaltes Wasser schied sich das Kondensationsprodukt als harte, harzartige Masse aus. — Aus Ligroïn-Benzol umkrystallisiert, erwies sich das auf diese Weise erhaltene Produkt als identisch mit dem in der ersteren Art gewonnenen Körper. Die Ausbeute an reiner Substanz war aber erheblich schlechter.

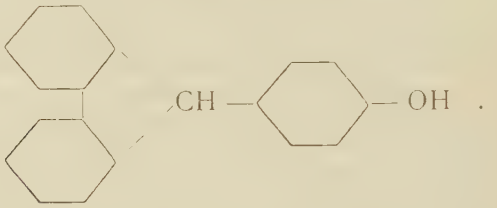
Der Körper krystallisiert in feinen, farblosen, langen Nadeln, welche unter Bräunung bei 178° schmelzen. In feuchtem Zustande färben sie sich an der Luft schwach rosa.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,1300 g Substanz gaben
0,4201 g Kohlendioxyd und
0,0654 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$:
88,13 % C	88,37 % C
5,59 % H	5,43 % H.

Die Verbindung besitzt also die Zusammensetzung des erwarteten ms-(Oxyphenyl-)fluorens,

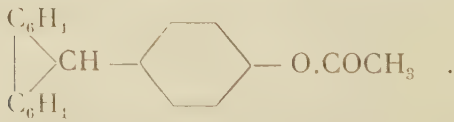


Da auch ihr Verhalten mit dieser Formel übereinstimmt, darf letztere als sicher gelten. Der Eingriff des Fluorenrestes in die p-Stellung zum Hydroxyl entspricht der allgemeinen Erfahrung bei derartigen Kondensationen.

Der neue Körper löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig leicht und schon in der Kälte, leicht auch in warmem Benzol. In siedendem Ligroïn ist er wenig löslich. In Normalkalilauge löst er sich glatt, was auf seine Phenolnatur hinweist.

Zur weiteren Bestätigung derselben wurde er acetyliert.

ms-(p-Acetoxyphenyl-)fluoren,



2 g Oxyphenylfluoren wurden mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats gemischt und mit

soviel Essigsäureanhydrid versetzt, daß ein dünner Brei entstand. Nachdem man dieses Gemisch einige Minuten mäßig erhitzt hatte, wurde es eine bis 1 ½ Minute stark gekocht, so daß der größere Teil des Essigsäureanhydrids verflüchtigt wurde. Nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Mischung schied sich das Acetylprodukt ölig aus, wurde aber bald fest.

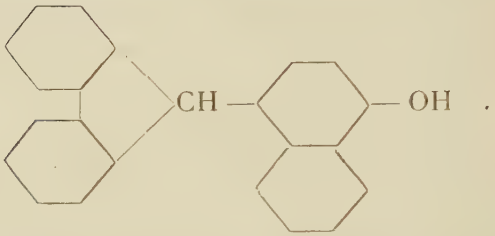
Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz es bei 143°. Auch aus Benzol-Ligroïn läßt sich das Produkt mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten. Es bildet schöne, fast farblose Krystalle, welche sich schon in der Kälte leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Ligroïn lösen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,2049 g Substanz gaben
0,6285 g Kohlendioxyd und
0,0996 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
84,00 % C	83,66 % C
5,33 % H	5,40 % H.

B. Mit Naphtholen.

ms-(4-Oxy-1-naphthyl-)fluoren,



Die Kondensation mit α-Naphthol wurde ganz ähnlich wie diejenige mit Phenol ausgeführt.

Es wurden 5 g Fluorenalkohol mit der äquimolekularen Menge (3,95 g) α-Naphthol in wenig Benzol (30 ccm) gelöst und mit 2 ½ g Zinntetrachlorid versetzt. Die Reaktion stellte sich wiederum sehr stürmisch ein, doch war sie auch hier in einer Viertelstunde zu Ende. Das Kondensationsprodukt wurde zunächst in der auf Seite 18 beschriebenen Weise behandelt. Die Benzollösung wurde verdampft, jedoch erzielte man in diesem Fall kein gutes Resultat.

Viel mehr empfiehlt es sich, den nach beinahe vollständigem Verdampfen des Benzols hinterbleibenden öligen Rückstand mit Ligroïn zu zerreiben. Das Produkt wird dann sehr rasch fest und kann auf Ton aufgestrichen und umkrystallisiert werden.

Aus Benzol-Ligroïn wurde es in sehr schönen, sich leicht ein wenig rötlich färbenden Nadeln erhalten. Diese zeigten den Schmelzpunkt 190°. Als sie in

normaler Kalilauge gelöst und mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt wurden, stieg der Schmelzpunkt bis auf 197°.

Beim Schmelzen färbt sich die Substanz tief dunkel. Die Ausbeute an Rohprodukt ist sehr gut, auch beim Umkrystallisieren geht nur wenig Substanz verloren. Sie zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das ms-(Oxyphenyl-)fluoren.

Auch in Normalkalilauge löst sie sich glatt.

Die Analyse ergab folgende auf das erwartete ms-(4-Oxy-1-naphthyl-)fluoren stimmende Zahlen :

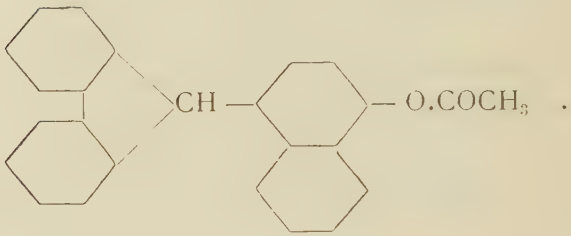
I. 0,2150 g Substanz gaben
0,6928 g Kohlendioxyd und
0,1054 g Wasser.

II. 0,2028 g Substanz gaben
0,6634 g Kohlendioxyd und
0,0968 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{16}O$:
I.	II.	
89,34 % C	89,66 % C	89,61 % C
5,53 % H	5,30 % H	5,19 % H.

Auch hier ist nicht daran zu zweifeln, daß der Fluorenrest in die p-Stellung gegenüber dem Naphtholhydroxyl getreten ist.

ms-(4-Acetoxy-1-naphthyl-)fluoren,



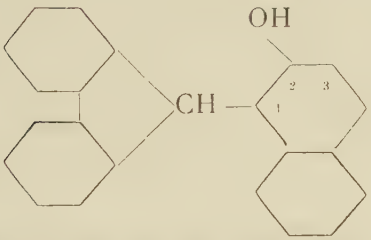
Die Acetylierung wurde ausgeführt nach den auf Seite 20 gemachten Angaben; sie verläuft ganz glatt. Das bald fest werdende Rohprodukt wurde beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroïn in Form von farblosen, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 162° erhalten.

Sie sind sehr löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, von dem sie sogar in der Hitze nur sehr wenig aufgenommen werden.

0,1572 g Substanz gaben
0,4912 g Kohlendioxyd und
0,0763 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_2$:
85,37 % C	85,71 % C
5,39 % H	5,14 % H.

ms-[2-Oxy-1(?)-naphthyl-]fluoren,



Auch mit β-Naphthol gab der Fluorenalkohol ein Kondensationsprodukt. In der schon geschilderten Art (Seite 18) gelangten 5 g Fluorenalkohol mit 3,95 g β-Naphthol zur Kondensation. Die Reaktion verlief im allgemeinen wie in den früheren Fällen. Das durch Abdampfen des Benzols erhaltene Öl ließ sich schwer zum Krystallisieren bringen. Aus Ligroïn-Benzol wurde das Produkt in kurzen, farblosen, sechsseitigen, abgestumpften Säulen vom Schmelzpunkt 171° erhalten. Sie erwiesen sich ebenfalls, wie die schon beschriebenen Körper, als bei Zimmertemperatur leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol, wenig in Ligroïn. Die Ausbeute an reinem Produkt war schlecht.

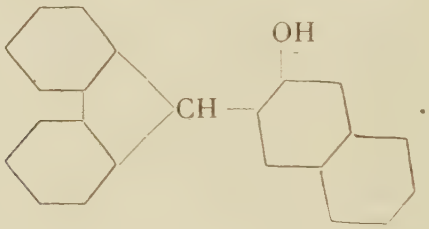
Analyse :

0,1779 g Substanz gaben
0,5832 g Kohlendioxyd und
0,0843 g Wasser.

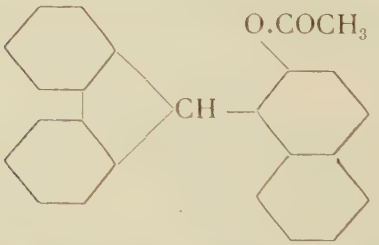
Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{16}O$:
89,41 % C	89,61 % C
5,26 % H	5,19 % H.

Entsprechend seinem Phenolcharakter löst sich auch der vorliegende Körper in Normalkalilauge.

Die oben angegebene Strukturformel ist bezüglich der Stellung des Methanrestes am Naphthalinkern nicht streng bewiesen. Es ist nicht unmöglich, daß bei der Kondensation die Angliederung des Fluorenrestes in der Stellung 3 erfolgt wäre. Da die Substitution des Wasserstoffatoms 3 in den β-Naphtholderivaten aber erfahrungsgemäß seltener erfolgt als die des Wasserstoffatoms 1, ist die Formel der Überschrift wahrscheinlicher als die folgende :



ms-[2-Acetoxy-1(?)-naphthyl-]fluoren,



Das ms-(2-Acetoxy-1-Naphthyl-)fluoren wurde durch Acetylieren der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

erhalten. Das halbfeste Rohprodukt erstarrt beim Stehen mit Wasser bald zu einer harten, blaugrünlichen Masse. Zerdrückt und auf Ton vollständig getrocknet, läßt sich dieselbe am besten aus Petroläther-Benzol umkrystallisieren. Man erhält so lange, äußerst dünne, etwas grünlich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 161–162°. Die Ausbeute war gut.

0,1293 g Substanz gaben
0,4054 g Kohlendioxyd und
0,0616 g Wasser.

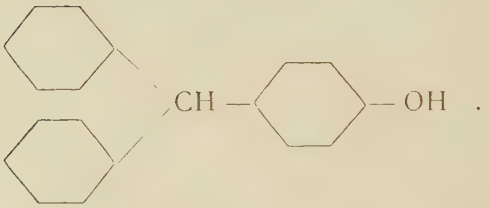
Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_2$:
85,42 % C	85,71 % C
5,29 % H	5,14 % H.

II.

Kondensationen des Benzhydrols.

A. Mit Phenol.

p-Oxytriphenylmethan,



5 g Benzhydrol wurden mit der äquimolekularen Menge Phenol (2,6 g) in 25 ccm Benzol gelöst und in der Siedehitze vermittelst $2\frac{1}{2}$ g Zinntetrachlorid kondensiert. Die Reaktion verläuft im wesentlichen wie die entsprechende Kondensation mit Fluorenalkohol. Die Benzollösung wurde nach beendeter Einwirkung noch ungefähr 10 Minuten gekocht, in der Seite 18 beschriebenen Weise mit Wasser gewaschen, mit Natriumcarbonatlösung behandelt und von der wässerigen Schicht getrennt. Das Benzol ließ man an der Luft verdunsten. Die dabei resultierende Krystallmasse, ziemlich große, an der Luft sich gelblich färbende und allmählich verwitternde, flache Tafeln, wurde aus viel Ligroïn umkrystallisiert. Der Körper setzt sich dabei in Form von sehr kleinen Kristallwarzen an die Wandung des Gefäßes fest an.

In heißem Ligroïn löst er sich wenig, in kaltem ist er fast unlöslich.

Die vorliegende Verbindung erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem p-Oxytriphenylmethan, das Bistrzycki und Herbst [1] durch Reduktion von p-Oxytriphenylcarbinol erhalten hatten.

Die Ausbeute an p-Oxytriphenylmethan war wechselnd. Es gelang nicht, den Grund davon festzustellen. Anwendung von mehr als der theoretisch nötigen Menge Phenol und nachträgliches Behandeln des Kondensationsproduktes mit Wasserdampf (zum Übertreiben des nicht in Reaktion getretenen Phenols) erhöhte die Ausbeute nicht. Das beobachtete Auftreten des charakteristischen Geruchs von Diphenylmethan ließ darauf schließen, daß das p-Oxytriphenylmethan hierbei partiell zerlegt wurde.

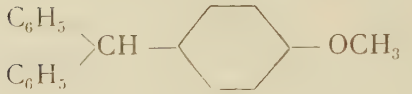
Aus 50%-iger Essigsäure umkrystallisiert, scheidet es sich in Form von glänzenden Blättchen aus. Sowohl aus Ligroïn wie auch aus Essigsäure krystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 110°.

0,1670 g Substanz gaben
0,5352 g Kohlendioxyd und
0,0952 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$:
87,51 % C	87,69 % C
6,35 % H	6,15 % H.

[1] Ber. **35,** 3137 (1902).

p-Methoxytriphenylmethan,



Aus dem in der Einleitung Seite 11 erörterten Grunde wurde der Methyläther des vorliegenden Produktes dargestellt.

2 g des p-Oxytriphenylmethans (1 Mol.) wurden mit 0,9 g fein gestoßenem Kaliumhydroxyd (ca. 1 3/4 Mol.[1]) 3 g Methyljodid (2 Mol.) und wenig Methylalkohol in einer Einschlußröhre einige Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt sofort in festem Zustande ab. Es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den richtigen[2] Schmelzpunkt 61° wie auch die verlangte Zusammensetzung.

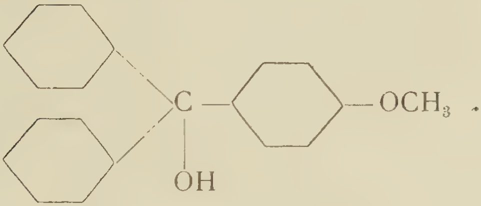
Analyse :

0,1999 g Substanz gaben
0,6426 g Kohlendioxyd und
0,1209 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,66 % C	87,59 % C
6,77 % H	6,57 % H.

[1] Das feste Kaliumhydroxyd enthält gewöhnlich 15 % Wasser.
[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. **35,** 3137 (1902).

p-Methoxytriphenylcarbinol,



Nun wurde versucht, das obige Methoxymethan zum Carbinol zu oxydieren. Das p-Methoxytriphenylcarbinol ist zwar von Bistrzycki und Herbst schon beschrieben [1] worden, allein seine Darstellung nach der von diesen Autoren zunächst angegebenen Methode war schwierig. Sie ging nämlich vom p-Methoxytriphenylcarbinmethyläther,

$$(C_6H_5)_2C.C_6H_4OCH_3 \quad ,$$
$$|$$
$$OCH_3$$

aus, der seinerseits durch Methylierung des p-Oxytriphenylcarbinols, jedoch nur schwer in reinem Zustande erhalten werden konnte. Wurde dieser Dimethyläther mit Essigsäureanhydrid gekocht, so lieferte er das Methoxycarbinol :

$$(C_6H_5)_2C.C_6H_4OCH_3 \quad .$$
$$|$$
$$OH$$

Wenn das obige Methoxymethan sich glatt zum Carbinol oxydieren ließe, so wäre hiermit eine Dar-

[1] Ber. **35,** 3135(1902).

stellungsweise des letzteren gegeben, die einfacher als die oben beschriebene wäre.

Mehrere Versuche, das p-Methoxytriphenylmethan mittelst Kaliumpermanganat zu oxydieren, mißlangen. Dagegen bewirkte Chromtrioxyd in Eisessiglösung in gelinder Wärme eine Oxydation, die unter starker Erhöhung der Temperatur des Gemisches vor sich ging. Als nach dem Zufügen eines Mehrfachen der theoretisch nötigen Menge eine neue Probe von Chromtrioxyd keine wahrnehmbare Wärmesteigerung mehr hervorbrachte, wurde das Reaktionsgemisch aufgekocht und in kaltes Wasser gegossen. Das Oxydationsprodukt setzte sich nach einiger Zeit als sehr weiche Masse am Boden des Gefäßes ab. Dieselbe ließ sich weder zum Erstarren bringen, noch konnte sie aus Alkohol, Benzol oder Ligroïn umkrystallisiert werden. Sie wurde endlich in Eisessig aufgenommen und dieser Lösung so lange Wasser zugesetzt, bis sie in der Kälte eben übersättigt schien. Nach 4 Monaten wurde das Oxydationsprodukt in großen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Während dieser ganzen Zeit wurde die Lösung durch zeitweises Hinzufügen eines Tropfens Wasser eben übersättigt gehalten.

Die gewonnene Menge Substanz war leider nur gering (1 g Methoxytriphenylmethan lieferte nur 0,2 g Carbinol). Da die Neudarstellung zu viel Zeit erfordert hätte, wurde von einer Analyse abgesehen, um so mehr, als sich die Verbindung durch ihren Schmelzpunkt und das aus ihr dargestellte Carbinolchlorid als das erwartete p-Methoxytriphenylcarbinol charakterisieren ließ.

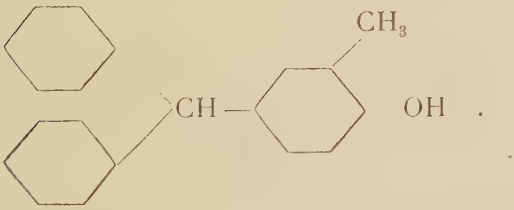
Der Schmelzpunkt wurde zu 84° bestimmt, genau so, wie er von Bistrzycki und Herbst angegeben worden war [1]. Übrigens haben nachträglich auch v. Baeyer und Villiger [2] diesen Schmelzpunkt gefunden, als sie die Verbindung nach der Grignard'schen Methode nochmals darstellten. (Vgl. S. 11.)

Zur Gewinnung des Chlorids wurde in eine Lösung des Carbinols in wasserfreiem Äther trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der dabei in fast quantitativer Ausbeute abgeschiedene Körper schmolz bei 122°, übereinstimmend mit den Angaben von Bistrzycki und Herbst [3] (122–123°).

Die Oxydation des p-Methoxytriphenylmethans zum Carbinol ist dem obigen zufolge nicht als eine vorteilhafte Darstellung des letzteren zu betrachten.

B. Mit Kresolen.

3-Methyl-4-oxytriphenylmethan,



Nun wurden die drei Kresole auf ihre Fähigkeit, sich mit Benzhydrol zu kondensieren, untersucht.

[1] Ber. **35,** 3137 (1902).
[2] Ber. **36,** 2335, Anm., und 2789 (1903).
[3] Ber. **36,** 2335 (1903).

2,95 g o-Kresol (1 Mol.) und 5 g Benzhydrol (1 Mol.) wurden in wenig Benzol gelöst und 2 ½ g Zinntetrachlorid in der Siedehitze hinzugefügt. Die Reaktion stellt sich stürmisch ein und ist nach wenigen Minuten zu Ende. Das Produkt wird gewaschen und, wie angegeben (S. 18), weiter behandelt. Bei dieser, mehr noch bei den folgenden Kondensationen, erwies es sich als vorteilhaft, die sehr eingeengte Benzollösung mit Petroläther zu versetzen und den Methankörper durch Reiben zum Erstarren zu bringen. Er setzt sich bei dieser Behandlung sehr bald als feines Krystallmehl ab. Obwohl schon in diesem Zustande sehr rein, wurde er doch zur weiteren Reinigung aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert und dabei in Form von harten, farblosen Krystallwarzen erhalten. Sie zeigten, übereinstimmend mit den Angaben von Bistrzycki und Zurbriggen[1] den Schmelzpunkt 100°. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt ist sehr gut. Der Körper ist sehr löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, wenig in kaltem Ligroïn; er löst sich auch glatt, selbst in der Kälte, in Normalkalilauge.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1962 g Substanz gaben
0,6276 g Kohlendioxyd und
0,1184 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,24 % C	87,59 % C
6,70 % H	6,57 % H.

[1] Ber. **36**, 3561 (1903).

Die Identität der vorliegenden Substanz mit dem von Bistrzycki und Zurbriggen dargestellten Körper könnte hiermit als bewiesen betrachtet werden; doch wurde zur weiteren Sicherheit noch der Methyläther der obigen Verbindung dargestellt und zwar in der auf Seite 30 angegebenen Art. Er wurde mit dem Schmelzpunkt 79° erhalten; Bistrzycki und Zurbriggen hatten dafür 81° gefunden. Die Differenz ist ohne Belang.

Noch bequemer als in der geschilderten Weise läßt sich das 3-Methyl-4-Oxytriphenylmethan darstellen, wenn als Kondensationsmittel entwässertes Zinkchlorid verwendet wird: 2 g Benzhydrol und die äquimolekulare Menge o-Kresol (1,17 g) wurden in wenig Benzol gelöst und nach Hinzufügen von 3 g fein gepulvertem wasserfreiem Zinkchlorid zwei Stunden lang in einer Druckflasche im Glyzerinbade auf 150° erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde die Benzollösung vom Zinkchlorid abfiltriert und das Benzol rasch abgedampft. Das zurückgebliebene Öl wurde mit Petroläther zerrieben, wobei sich bald ein feiner Krystallbrei — der gewünschte Methankörper — abschied.

Bei weiteren Kondensationsversuchen wurde das Lösungsmittel ganz weggelassen und das Gemisch der oben angegebenen Mengen Benzhydrol, o-Kresol und Zinkchlorid zwei Stunden auf 150° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol-Ligroïn ausgekocht, die erhaltene Lösung heiß abfiltriert und erkalten gelassen. Dabei krystallisierte das 3-Methyl-4-Oxytriphenylmethan in der charakteristischen War-

zenform aus. Die Ausbeuten, welche nach dieser einfachen Methode erhalten wurden, waren ebenso gut, wie die bei Anwendung von Zinntetrachlorid erzielten.

Bei einigen der unten beschriebenen Kondensationen empfahl sich jedoch die Beibehaltung von Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel.

Anhydrid, $C_{40}H_{34}O$.

Zur Darstellung des m-Kresolabkömmlings wurden 5 g Benzhydrol mit 3 g m-Kresol, in 20 ccm Benzol gelöst, unter Zusatz von $2^1/_2$ g Zinntetrachlorid kondensiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Benzollösung auf die gewöhnliche Weise (S. 18) vom Zinntetrachlorid befreit. Nachdem das Benzol aus der Lösung verdunstet war, wurde ein Öl erhalten, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Da sich beim Oxyphenylfluoren und einigen anderen Produkten gezeigt hatte, daß bei langsamem Verdunsten des Benzols die Substanz unter mehr oder weniger starker Färbung eine Änderung erfuhr, welche die Krystallisation erschwerte, so wurde im vorliegenden Falle das Benzol entfernt durch rasches Verdampfen in offener Schale auf einem vorher zum Sieden gebrachten, dann aber nicht weiter erhitzten Wasserbade; jedoch wurden auch auf diese Weise bessere Resultate nicht erzielt. Erst als man das vollständig vom Benzol befreite Öl auf dem Wasserbade längere Zeit mit Eisessig verrieb und nötigenfalls noch mit ein wenig Wasser versetzte, gelang es, das Produkt in festem Zustande zu bekommen. Es erwies sich in der Hitze als sehr löslich in Eisessig, während

es in der Kälte ziemlich wenig davon aufgenommen wurde. Fügte man zu der konzentrierten, heißen Lösung einige Tropfen Wasser, so schied sich die Substanz sofort aus in Form von schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen. Diese waren schon recht rein, aber noch ein wenig gelblich gefärbt. Nochmals umkrystallisiert, schied sich der Körper blendend weiß aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 139,5°. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn besassen die Krystalle den gleichen Schmelzpunkt. Sie waren löslich in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform Benzol, weniger in Ligroïn. In kalter oder heißer Normalkalilauge erwiesen sie sich dagegen als fast vollständig unlöslich.

Offenbar war demnach die Reaktion in anderer Weise vor sich gegangen als bei den vorigen Kondensationen, die zu Verbindungen von phenolartigem Charakter geführt hatten. Daß nicht das erwartete m-Kresyldiphenylmethan von Bistrzycki und Zurbriggen entstanden war, ergab sich auch aus dem Schmelzpunkt, der für letzteres bei 121° liegen soll.

Die Analysen der bei 139,5° schmelzenden Verbindung gaben Zahlen, welche darauf hindeuteten, daß ein Körper von der Formel $C_{40}H_{34}O$ vorläge, den man auffassen könnte als entstanden durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen m-Kresyldiphenylmethan:

$$2\left((C_6H_5)_2CH - C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right) - H_2O = C_{40}H_{34}O \quad .$$

Analysen :

I. 0,1995 g Substanz gaben
0,6563 g Kohlendioxyd und
0,1131 g Wasser.

II. 0,2099 g Substanz gaben
0,6916 g Kohlendioxyd und
0,1198 g Wasser.

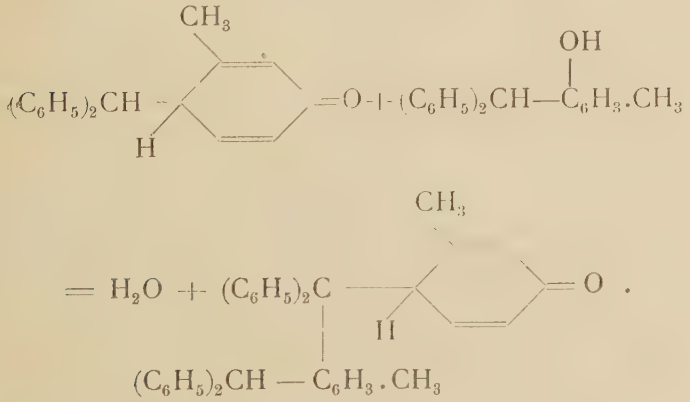
Gefunden :		Berechnet für $C_{40}H_{34}O$:
I.	II.	
89,72 % C	89,86 % C	90,56 % C
6,29 % H	6,34 % H	6,41 % H.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Werte nur annähernd auf die angenommene Formel. Die Vermutung lag nahe, daß die Analysensubstanz noch verunreinigt gewesen wäre durch nicht anhydrisiertes m-Kresyldiphenylmethan. Um diese Beimischung zu entfernen, wurde bei einer neuen Kondensation das nach dem raschen Abdampfen des Benzols erhaltene ölige Rohprodukt nicht mit Eisessig, sondern unter gelindem Erwärmen mit Normal-Kalilauge zerrieben und der hinterbleibende Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt schmolz wieder bei 139,5° und erwies sich mit dem oben beschriebenen Körper vom gleichen Schmelzpunkt in allen Punkten identisch; es lieferte jetzt aber besser stimmende Analysenzahlen :

0,1563 g Substanz gaben
0,5182 g Kohlendioxyd und
0,0895 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{40}H_{34}O$:
90,42 % C	90,56 % C
6,36 % H	6,41 % H.

Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von 60 % erhalten. Über ihre Konstitution läßt sich noch nichts Sicheres sagen. Es ist sogar schwer, sich eine Vorstellung von ihr zu machen. Nimmt man an, daß der Körper wirklich durch Anhydrisierung von zwei Molekülen m-Kresyldiphenylmethan entstanden ist (dasselbe wird daneben gebildet; vgl. S. 42), und berücksichtigt man seine Unlöslichkeit in Kalilauge, sowie den Umstand, daß er ein Monoacetylderivat liefert (s. unten), so erscheint die durch die folgende Gleichung ausgedrückte Bildung und Konstitutionsformel nicht ganz unmöglich:



Dabei entspricht die erste Formel einer chinoïden Form [1] des m-Kresyldiphenylmethans. Diese Formel des Produktes ist aber keineswegs sicher. Man kann besonders gegen sie geltend machen, daß die Verbindung farblos ist, während die chinoïde Struktur eine, wenn auch nur schwache, (gelbliche) Färbung erwarten ließe. Es kann eine Reihe anderer Formeln entwickelt werden, zwischen denen eine Entscheidung zu treffen zur Zeit unmöglich ist. Daß die Verbindung aber wirklich das einem dimolekularen Anhydrid entsprechende Molekulargewicht hat, ergibt sich aus den Bestimmungen des letzteren, die nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren unter Verwendung von wasserfreiem Benzol vorgenommen wurden.

K für Benzol = 26,1 Ber. für $C_{40}H_{34}O$: M 530

Subst.	Lösungsmittel	δ	M
0,2678 g	22,11 g	0,06°	526
0,1930 g	»	0,05°	456
0,2203 g	21,15 g	0,05°	537
0,2014 g	»	0,05°	487
0,1751 g	20,13 g	0,045°	511
0,2011 g	»	0,055°	485

Es hatte übrigens den Anschein, als wenn die Substauz beim langen Kochen ihrer Benzollösung eine Veränderung erführe; sicher festgestellt ist dies aber nicht.

[1] Vgl. Bistrzycki und Herbst, Ber. **36,** 3568 (1903).

Monoacetylprodukt des Anhydrids,

$C_{40}H_{33}O.COCH_3$.

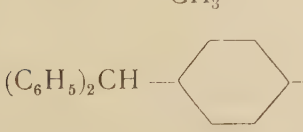
Das Anhydrid $C_{40}H_{34}O$ läßt sich durch kurzes Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann und Hörmann [1] glatt acetylieren. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser ab, erstarrt bald und krystallisiert aus Eisessig in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 128°. Man kann das Produkt nach dem Trocknen auf porösem Ton auch aus Petroläther-Benzol umkrystallisieren, wobei es mit demselben Schmelzpunkt erhalten wird.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz :

0,1810 g Substanz gaben
0,5824 g Kohlendioxyd und
0,1031 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{42}H_{36}O_2$:
87,71 % C	88,06 % C
6,33 % H	6,29 % H.

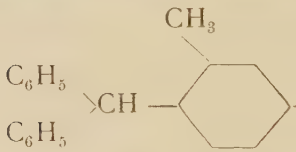
Das Acetylprodukt des m-Kresyldiphenylmethans,



[1] Ber. **11**, 1619 (1878).

müßte 83,54 % C und 6,33 % H enthalten; sein Vorliegen ist also ausgeschlossen. Das Anhydrid wie auch sein Acetylprodukt verdienen eine eingehendere Untersuchung, die ihnen noch nicht zu teil wurde, weil die Verbindungen erst am Schlusse der vorliegenden Arbeit in reinem Zustande erhalten wurden; doch werden dieselben im hiesigen Laboratorium weiter studiert werden.

2-Methyl-4-oxytriphenylmethan,



Wie schon erwähnt (Seite 39), bildet sich bei der beschriebenen Kondensation von Benzhydrol mit m-Kresol nicht nur das in Alkali unlösliche Anhydrid $C_{40}H_{34}O$, sondern daneben und zwar in geringerer Menge das erwartete m-Kresyldiphenylmethan, das bei der beschriebenen Behandlung des Rohprodukts mit Normalkalilauge in Lösung geht. Versetzt man diese mit Säuren oder leitet Kohlendioxyd ein, so fällt es sogleich fast rein aus. Es krystallisiert aus Ligroïn in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123°; kann auch aus Alkohol oder Eisessig und wenig Wasser krystallisiert und mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten werden. Es ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, sowie in siedendem Ligroïn ziemlich leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit grünlich-gelber

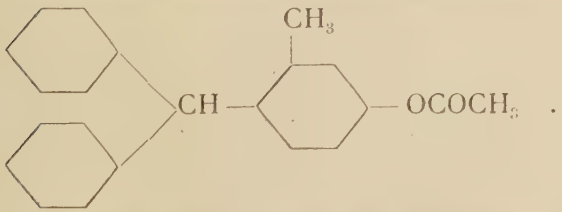
Farbe aufgenommen. Es erweist sich also als in jeder Hinsicht identisch mit dem m-Kresyldiphenylmethan von Bistrzycki und Zurbriggen (Vgl. S. 12, Anm.), besitzt auch die entsprechende Zusammensetzung:

0,2014 g Substanz gaben
0,6457 g Kohlendioxyd und
0,1228 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,44 % C	87,59 % C
6,77 % H	6,57 % H.

Die in der Überschrift angegebene Konstitution des Methankörpers folgt aus seiner Identität mit dem m-Kresyldiphenylmethan aus der m-Kresyldiphenylessigsäure, die Bistrzycki und Nowakowski durch Kondensation von Benzilsäure mit m-Kresol erhalten hatten. Bei letzterer Reaktion erscheint der Eingriff des Benzilsäurerestes in die Parastellung zum Hydroxyl gesichert, weil der Eintritt in eine Orthostellung keine Säure, sondern ein Lacton ergeben haben würde.

4-Acetoxy-2-methyl-triphenylmethan,



Der eben beschriebene Oxymethankörper gibt nach Bistrzycki und Zurbriggen ein Acetylprodukt,

dessen Schmelzpunkt (123°) mit dem des Oxymethans (121° nach B. und Z.) auffallenderweise fast übereinstimmt. Zur Kontrolle dieser Angabe wurde auch das vorliegende Oxymethyltriphenylmethan acetyliert.

Nach den auf Seite 20 mitgeteilten Angaben ausgeführt, bot diese Acetylierung keine besonderen Schwierigkeiten. Das Produkt war leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und wurde gut krystallisiert sowohl aus Alkohol (90 %) als auch aus sehr konzentrierter Essigsäure erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 121° gefunden. An der Identität mit dem Acetylprodukt von Bistrzycki und Zurbriggen ist demnach nicht zu zweifeln.

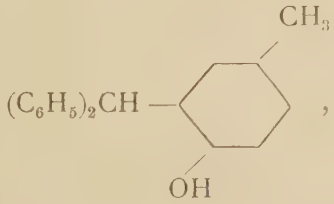
Bevor die Methode aufgefunden wurde, das rohe, ölige Produkt der Kondensation zwischen Diphenylcarbinol und m-Kresol durch Alkali in seinen beiden Komponenten zu zerlegen, war eine Reihe anderer Versuche angestellt worden, die sich auf folgende Beobachtung gründeten :

Zerreibt man das Rohprodukt nicht mit Eisessig, sondern mit niedrig siedendem Petroläther (nicht Ligroïn!), so erstarrt es wieder bald zu einer krystallinischen Masse, deren größter Teil aus Petroläther unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisiert werden kann. Der kleinere Teil bleibt dabei ungelöst (bei Anwendung von nicht zuviel des Lösungsmittels) und erweist sich durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in Kalilauge als 2-Methyl-4-oxytriphenylmethan. Aus der heißen Petroläther-Benzol-

lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, farblose Krystalle ab vom Schmelzpunkt 105°, der auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel konstant bleibt. Dennoch hat sich herausgestellt, daß dieser Körper (Schmelzpunkt 105°) ein Gemisch ist, das bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge zerlegt wird in das oben beschriebene unlösliche Anhydrid vom Schmelzpunkt 139,5° und das 2-Methyl-4-oxy-triphenylmethan (Schmelzp. 123°), das in die alkalische Lösung geht und daraus durch Säuren weiter ausgefällt werden kann.

Diphenylcarbinol und p-Kresol.

Die Kondensation mit dem p-Kresol wurde in der auf Seite 34 angegebenen Art sowohl unter Verwendung von Zinntetrachlorid wie von Zinkchlorid durchgeführt. Sie verläuft im letzteren Falle in Benzollösung eben so gut wie ohne Gegenwart eines Lösungsmittels (Vergleiche S. 35). Das Rohprodukt krystallisiert aus Benzol-Ligroïn in großen, farblosen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 127°, welche bei einer Analyse die dem erwarteten 2-Oxy-5-methyl-triphenylmethan,



entsprechenden Zahlen lieferten :

0,2001 g Substanz gaben
0,6404 g Kohlendioxyd und
0,1203 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,58 % C	87,59 % C
6,67 % H	6,57 % H.

Trotzdem kann der vorliegende Körper nicht als einheitlich betrachtet werden, da er sich bei schwachem Erwärmen mit normaler Kalilauge in einen in Alkali unlöslichen und einen darin löslichen Teil spalten ließ. Die Untersuchung dieser Komponenten ist noch nicht abgeschlossen. Sie wurden bisher noch nicht in einheitlichem Zustande erhalten, sondern — bei Verwendung von Kalilaugen wechselnder Konzentration — mit verschiedenem Schmelzpunkt.

C. Mit Naphtholen.

4-Oxy-1-naphthyl-diphenylmethan,

Benzhydrol (5 g) und α-Naphthol (3,95 g), in äquimolekularen Mengen in Benzol gelöst und mittelst Zinntetrachlorid kondensiert, lieferten in sehr guter

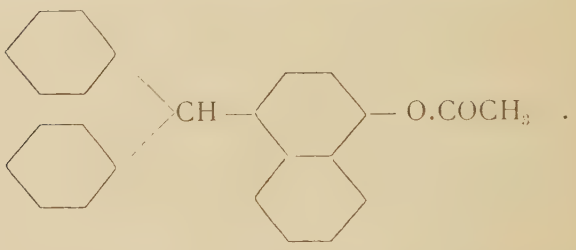
Ausbeute einen homogenen Körper. Das Rohprodukt wurde aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert und in Form von fast farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 172° erhalten. Wurde die Kondensation ausgeführt mit Zinkchlorid in Benzollösung oder auch ohne Lösungsmittel, so war die Ausbeute fast gleich der theoretisch möglichen und wurde der Körper in ganz farblosen, vierseitigen, mikroskopischen Prismen erhalten. Diese lösen sich bereits in der Kälte leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol; in kochendem Ligroïn sind sie nahezu unlöslich. Von Normalkalilauge werden sie beim Erwärmen aufgenommen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung stimmte auf die oben gegebene Formel:

0,2004 g Substanz gaben
0,6539 g Kohlendioxyd und
0,1097 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{18}O$:
88,99 % C	89,03 % C
6,08 % H	5,80 % H.

Der Eingriff des Benzhydrolrestes in die p-Stellung zum Hydroxyl ist zwar nicht bewiesen, aber ohne weiteres anzunehmen.

4-Acetoxy-1-naphthyl-diphenylmethan,



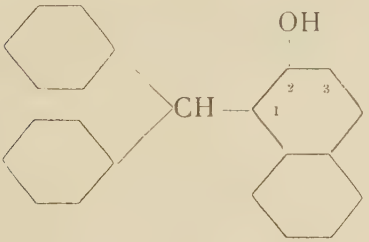
Der Erwartung entsprechend, ließ sich die eben beschriebene Substanz leicht acetylieren (Vgl. S. 20). Das Rohprodukt erstarrte sofort bei Zusatz von Wasser. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz es bei 140°. Aus Benzol-Ligroïn wurde es in Form von Prismen vom Schmelzpunkt 139° erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,1621 g Substanz gaben
0,5057 g Kohlendioxyd und
0,0842 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2$:
85,08 % C	85,22 % C
5,77 % H	5,68 % H.

2-Oxy-1(?)-naphthyl-diphenylmethan,



Wie bei der analogen Kondensation des Fluorenalkohols war auch hier die Darstellung des β-Naphtholproduktes viel schwieriger als die des α-Naphtholabkömmlings. Die Reaktion verläuft zwar ebenfalls ganz regelmäßig, doch läßt sich das durch Abdampfen des Benzols erhaltene ölige Rohprodukt nur sehr schwierig zum Krystallisieren bringen. Dies gelang schließlich bei Verwendung von konzentrierter Essigsäure oder von Benzol-Ligroïn. Aus letzterem Gemisch werden dicke Tafeln vom Schmelzpunkt 106° (unscharf) erhalten, die, von oben gesehen, als Rhomben erscheinen.

Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen der vorigen Körper. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, weniger in heißem Ligroïn. Sie löst sich auch leicht in Normalalkalilauge.

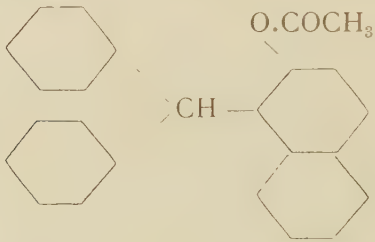
Analyse :

0,2120 g Substanz gaben
0,6916 g Kohlendioxyd und
0,1152 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{18}O$:
88,97 % C	89,03 % C
6,04 % H	5,81 % H.

Was die Stellung des Methanrestes am Naphthalinkern betrifft, so kommen für ihn die Stellen 1 oder 3 in Betracht. Wahrscheinlicher ist 1.

2-Acetoxy-1(?)-naphthyl-diphenylmethan,



Die Acetylierung des β-Naphtholderivates vollzieht sich ganz normal. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und daraus in Form dicker Täfelchen mit quadratischer Oberfläche erhalten. Sie erweichen bei 116° und schmelzen bei 117-118°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,2022 g Substanz gaben
0,6288 g Kohlendioxyd und
0,1070 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2$:
84,81 % C	85,22 % C
5,87 % H	5,68 % H.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im Juni 1902 angefangen. Sie wurde nach längerer Unterbrechung im Juni 1904 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für die mir erteilten Ratschläge und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Zuckerfabrik-Direktors Jan Frederik Vlekke und seiner Ehefrau Maria geborene van Sprundel wurde ich, Petrus Andreas Frederik Vlekke, am 17. Juni 1876 in Oud-Gastel, Holland, geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Katwyk am Rhein und erhielt am 31. Juli 1895 das Maturitätsdiplom von der königlichen Staatskommission im Haag. Hierauf studierte ich vier Jahre an der Universität zu Amsterdam, wo ich den Vorlesungen und praktischen Übungen der folgenden Herren Professoren folgte: Gunning, Bakhuis-Roozeboom, Lobry de Bruyn, E. Cohen, van der Waals, Korteweg, van Pesch, Molengraaff, Schröder van der Kolk, de Vries und Ritsema Bos.

Nachdem ich fast ein Jahr in der Zuckertechnik tätig gewesen war, bezog ich im Oktober 1899 die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich an den Vorlesungen und praktischen Übungen der Herren Professoren Bistrzycki, Dhéré und Ursprung teilnahm. Im Winter 1903-04 fungierte ich als Vorsteher des Laboratoriums an der Gastel'schen Beetwortelsuikerfabrik und legte, nach Freiburg zurückgekehrt, am 15. Juli 1904 die mündliche Prüfung zur Erlangung der Doktorwürde ab.

Freiburg, Schweiz. — St. Paulusdruckerei.